

中国科学院物理研究所 N03/L03组供稿  
北京凝聚态物理国家研究中心

第100期

2021年12月31日

## 阴离子调控氧化铬异质界面的交换耦合

氧化铬 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 是一类典型的磁电耦合反铁磁材料, 具有六方晶格结构。它的反铁磁聂耳温度超过室温, 可以与通用的 CMOS 电路相兼容, 同时它的绝缘特性也使其可用于磁隧道结的隔离层等。近些年, 研究人员在氧化铬和铁磁性金属的界面层观测到受电压调控的交换偏置, 这一现象是制备非易失性存储单元和逻辑处理器的基础, 进一步激发了人们对该材料的研究热情。因此, 氧化铬也被认为是实现电场调控自旋电子学器件的候选材料之一。本征的氧化铬在其表面存在未饱和的自旋, 产生非常弱的净磁矩。然而, 它的聂耳矢量很难受到磁场的直接作用, 因此实现双场 (磁场和电场) 调控极为困难。过去, 许多研究工作都集中在利用具有铁磁性的过渡金属阳离子掺杂来增强氧化铬的铁磁性。这种方法不仅会使氧化铬受到化学应力而改变磁各向异性和磁电耦合系数, 而且还可能会改变铬离子的化学价态引起自旋态转化。因此, 寻找新的高效调控手段来改变氧化物的磁基态是研究者们孜孜以求的努力方向。

最近, 中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心的郭尔佳特聘研究员指导博士研究生林珊, 与金奎娟研究员、谷林研究员和张庆华副研究员, 以及中科院宁波材料技术与工程研究所的杨洪新研究员等人组成研究团队, 利用原位活性氮原子源辅助脉冲激光沉积技术实现了高精度可控氮离子掺杂的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}_{1.5\delta}\text{N}_\delta$  外延单晶薄膜。通过 X 射线光电子能谱、电子能量损失谱以及二次离子质谱都证明了氮离子可以高效可控的掺杂进入  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}_{1.5\delta}\text{N}_\delta$  薄膜中。研究人员利用非线性光学二次谐波、X 射线衍射以及扫描透射电镜观测到, 随着氮离子浓度的增加,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}_{1.5\delta}\text{N}_\delta$  薄膜的晶体结构由三角晶格 ( $R\bar{3}c$ ) 变为四方晶格 ( $4mm$ )。同时, 掺氮后的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}_{1.5\delta}\text{N}_\delta$  薄膜也从反铁磁体转变为铁磁体, 其居里温度接近室温。该实验结果与第一性原理计算的结果高度吻合。我们利用高精度薄膜制备技术控制氮原子源的闭合, 生长了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (五原胞层) /  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}_{1.5\delta}\text{N}_\delta$  (五原胞层) 反铁磁/铁磁超晶格, 并观测到近 200 Oe 的交换偏置。当掺氮含量 ( $\delta$ ) 继续进一步增加超过 1 时,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}_{1.5\delta}\text{N}_\delta$  薄膜也将从铁磁性转变为反铁磁性。这是因为本征的 CrN 薄膜的基态与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜相同, 具有反铁磁特性【详见 2020 年 103 期: [反铁磁金属氮化铬超薄膜的电子态相变研究](#)】。本工作的意义在于实现了氧化物薄膜中高效可控的阴离子掺杂, 利用活性离子源不仅可对氮离子掺杂, 也可以用于其它阴离子 (如  $\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$ ) 和惰性气体原子 (He 和 Ne) 的可控掺杂, 为后续开展“功能氧化物阴离子工程 (Anion-Engineering in Functional Oxides)”打下了研究基础。这项工作为改变或提高本征氧化物的基本物性和实用功能性提出了一个可行的方案, 使原位掺杂阴离子成为氧化物中一个新的可调自由度。本研究的相关内容以“Exchange Coupling in Synthetic Anion-Engineered Chromia Heterostructures”为题发表在 Advanced Functional Materials 上。

本研究成果的第一作者为博士研究生林珊。中国科学院物理研究所的郭尔佳特聘研究员、金奎娟研究员以及中国科学院宁波材料技术与工程研究所的杨洪新研究员为文章的共同通讯作者。本工作得到了中科院物理所的张庆华副研究员和谷林研究员在高分辨透射电镜测量方面, 和上海大学尹鑫茂教授、新加坡国立大学的 Chi Sin Tang 和 Andrew T. S. Wee 教授在 X 射线吸收谱测量方面的支持。

该工作得到了科技部重点研发计划青年项目、国家自然科学基金委、北京市科技新星计划、北京市自然科学基金、中国科学院等的支持。

相关工作链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202109828>

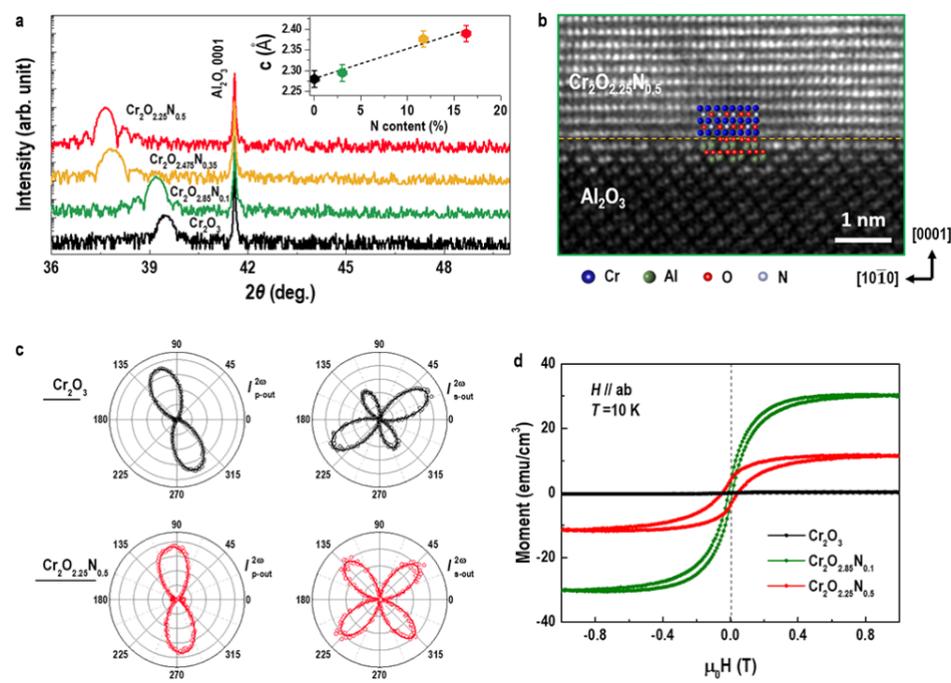


图1. (a) 随氮离子掺杂含量增加,  $\text{Cr}_2\text{O}_3-1.5\delta\text{N}_\delta$  薄膜的面外晶格常数逐渐增加。 (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3-1.5\delta\text{N}_\delta$  薄膜的高分辨透射电镜显示清晰界面和良好外延关系。 (c) 光学二次谐波证明掺氮后,  $\text{Cr}_2\text{O}_3-1.5\delta\text{N}_\delta$  薄膜的晶体对称性由三角晶格 ( $R\bar{3}c$ ) 变为四方晶格 ( $4mm$ )。 (d) M-H磁性测量显示 $\text{Cr}_2\text{O}_3-1.5\delta\text{N}_\delta$  薄膜具有典型铁磁性特征。

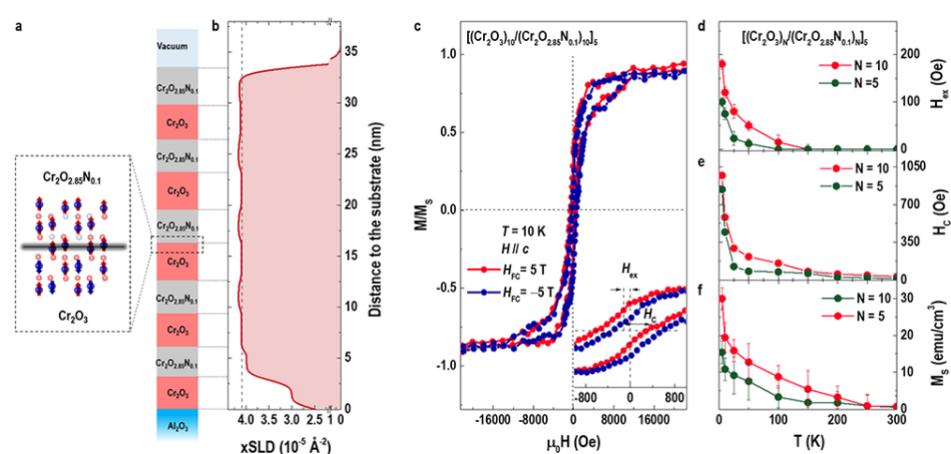


图2. (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3-1.5\delta\text{N}_\delta$  反铁磁/铁磁超晶格结构示意图。 (b) X射线散射截面长度随厚度变化曲线。 (c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3-1.5\delta\text{N}_\delta$  超晶格的M-H曲线。 (d) 交换偏置, (e) 矫顽场和 (f) 饱和磁化强度随温度变化趋势。

[Adv. Funct. Mater. 2109828.\(2021\).pdf](#)